

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 08-073581

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

C08G 63/85  
C08G 63/181  
C08G 63/60

(21)Application number : 07-220708

(71)Applicant : HOECHST AG

(22)Date of filing : 29.08.1995

(72)Inventor : DOMINGUEZ DE WALTER LIGIA DR  
MOORE BANKS BRYAN  
KLEIN PETER

(30)Priority

Priority number : 94 4430634 Priority date : 29.08.1994 Priority country : DE

**(54) PRODUCTION OF THERMALLY STABLE ANTIMONY-FREE NONCOLORED POLYESTER AND PRODUCT PRODUCED THEREBY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process for producing a thermally stable, antimony-free, noncolored polyester.**SOLUTION:** In this process, transesterification is conducted in the presence of 20-120 ppm transesterification catalyst; after the completion of esterification or transesterification, phosphoric acid, phosphorous acid and/or phosphonic acid, or a deriv. thereof is added as a complex-forming agent in an amt. of 100 equivalent % of the transesterification catalyst used and in an amt. of up to 99 equivalent % of cobalt used to a transesterification batch; up to 80 ppm cobalt in the form of a cobalt compd. is added the batch; and the transesterification is conducted in the absence of antimony, in the presence of 1-10 ppm titanium added in the form of a titanium compd., if appropriate in the presence of up to 1,000 ppm org. compd. which gives a crosslinking group, and if appropriate in the presence of 50 ppm fluorescent brightener.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-73581

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

| (51)IntCl <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------|-------|--------|-----|--------|
| C 0 8 G 63/85          | NMW   |        |     |        |
| 63/181                 | NMF   |        |     |        |
| 63/60                  | N P S |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 13 頁)

|             |                     |         |   |
|-------------|---------------------|---------|---|
| (21)出願番号    | 特願平7-220708         | (71)出願人 | 590000145<br>ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト<br>ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル<br>ト・アム・マイン (番地なし)  |
| (22)出願日     | 平成7年(1995)8月29日     | (72)発明者 | リヒア・ドミンゲス・デ・ワルテル<br>ドイツ連邦共和国デー-65931 フランク<br>フルト, プフォルテンガルテンヴェーク<br>59ペー    |
| (31)優先権主張番号 | P 4 4 3 0 6 3 4 . 2 | (72)発明者 | バンクス・ブライアン・ムーア<br>アメリカ合衆国サウス・カロライナ州<br>29301, スパータンバーグ, ウッドリッ<br>ジ・ドライブ 173 |
| (32)優先日     | 1994年8月29日          | (74)代理人 | 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)   |
| (33)優先権主張国  | ドイツ (D E)           |         | 最終頁に続く  |

(54)【発明の名称】 熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステル類およびこの方法によって製造することのできる製造物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルを製造するための方法、および、この方法によって製造される製造物を提供する。

【解決手段】 エステル交換が、エステル交換触媒20～120ppmの存在中で行われ、ついで、エステル化またはエステル交換が終了した後、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体が、エステル化もしくはエステル交換バッチに、錯形成剤として、使用されるエステル交換触媒に対する当量の100%量および使用されるコバルトに対する当量の99%以下の量加えられ、コバルト化合物の形態のコバルト80ppm以下が、バッチに加えられ、重縮合が、アンチモンを加えることなく、チタン化合物の形態で加えられるチタン1～10ppmの存在中、適当とあらば、架橋構造基を与える有機化合物1,000ppm以下、および、適当とあらば、蛍光増白剤50ppm以下の存在で行われる方法。

## 【特許請求の範囲】

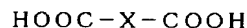
【請求項1】 芳香族ジカルボン酸の脂肪酸ジオールによるエステル化または芳香族ジカルボン酸低級脂肪酸エステルの脂肪酸ジオールによるエステル交換、および、続く重縮合による、熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルを製造するための方法であって、該方法が、

可能なエステル交換が、触媒金属基準で、エステル交換触媒20～120ppmの存在中で行われ、

ついで、エステル化またはエステル交換が終了した後、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体が、エステル化もしくはエステル交換バッチに、錯形成剤として、使用されるエステル交換触媒に対する当量の100%量および使用されるコバルトに対する当量の99%以下の量加えられ、コバルト化合物の形態のコバルト80ppm以下が、バッチに加えられ、重縮合が、アンチモンを加えることなく、チタン化合物の形態で加えられるチタン1～10ppmの存在中、適当とあらば、架橋構造基を与える有機化合物（ベタエリトリール）1、000ppm以下、および、適当とあらば、蛍光増白剤50ppm以下の存在で行われる方法。

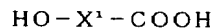
【請求項2】 エステル化またはエステル交換が終了した後、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体が、エステル化もしくはエステル交換バッチに、錯形成剤として、使用されるエステル交換触媒に対する当量の100%量および使用されるコバルトに対する当量の90～99%量加えられる、請求項1に記載の方法。

\*



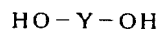
(I I I)

で表される芳香族ジカルボン酸またはその低級脂肪酸エステル80～100mol%、および、式IV：



(I V)

で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸またはその低級★脂肪酸エステル0～20mol%を、式V：



(V)

で表されるジオールで、エステル化またはエステル交換する方法であり、

上記式中、Xは、ジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の合計量基準で、5～16個、好ましくは、6～12個の炭素原子を有する芳香族基を80mol%以上、および、4～10個、好ましくは、6～8個の炭素原子を有する脂肪酸基20mol%以下であり；X<sup>1</sup>は、p-フェニレン基であり；Yは、エステル交換またはエステル化されたジオールの合計量基準で、2～4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6～10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも80mol%、および、4～16個、好ましくは、4～8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式-（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O）<sub>n</sub>-（式中、nは、1～40の整数である）で表される基20mol%以下であり、nは、好ましくは、20mol%以下の含量に対して、1または2であ

\*【請求項3】 重縮合が、アンチモンを加えることなく、ジクロロ酢酸中25℃で測定した固有粘度（IV）0.4～0.9dl/g以下で、溶融物中でのカルボキシル濃度10～50mm/kg以下で、ついで、固相で所望される最終粘度以下であるチタン1～10ppmの存在で行われる、請求項1および2の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項4】 コバルト化合物の形態のコバルト20～40ppm以下が、バッチに加えられる、請求項1～3の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項5】 重縮合が、アンチモンを加えることなく、チタン2～8ppmの存在中、適当とあらば、架橋構造基を与える有機化合物1、000ppm以下の存在で行われる、請求項1～4の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項6】 重縮合が、架橋構造基を与える有機化合物100～500ppmの存在で行われる、請求項1～5の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項7】 重縮合が、アンチモンを加えることなく、蛍光増白剤25ppm以下の存在で行われる、請求項1～6の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項8】 芳香族ジカルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸の脂肪酸ジオールによるエステル化または芳香族ジカルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸の低級脂肪酸エステルの脂肪酸ジオールによるエステル交換、および、続く重縮合による、請求項1～7の少なくとも1項に記載の方法であって、式I I I：

り、n=10～40の基が、好ましくは、5mol%未満の含量しか存在しない方法。

【請求項9】 Xが、ジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の合計量基準で、p-フェニレン基90～100mol%、m-フェニレン基0～7mol%、および、4～10個、好ましくは、6～8個の炭素原子を有する脂肪酸基0～5mol%であり；X<sup>1</sup>が、p-フェニレン基であり；Yが、エステル交換またはエステル化されたジオールの合計量基準で、2～4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6～10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも90mol%、および、4～16個、好ましくは、4～8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式-（C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O）<sub>n</sub>-（式中、nは、1または2の数である）で表される基10mol%以下である、請求項1～8の少なくとも1項に記載の方法。

【請求項10】 芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオールを基体とした熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであり、請求項1に記載の方法によって製造することができ、艶消しなしの状態、その色数成分が、

a\* -3~+3の範囲、

b\* -6~+6の範囲、および、

L\* 55~75の範囲であるポリエステル。

【請求項11】 請求項10に記載した芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオールを基体とした熱安定であり、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであり、アンチモンを含まず、チタン1~10ppm、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態のエステル交換触媒金属20~120ppm、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態で一部存在するコバルト0~80ppm、および、場合によっては蛍光増白剤50ppm以下を含むポリエステル。

【請求項12】 請求項10および11の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであり、アンチモンを含まず、

チタン2~8ppm、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態の(金属として計算した)マンガン50~90ppm、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態で一部存在するコバルト20~40ppm、および、場合によっては蛍光増白剤25ppm以下を含むポリエステル。

【請求項13】 請求項10~12の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであり、艶消しなしの状態、その色数成分が、

a\* -2~+2の範囲、

b\* -3.5~+3.5の範囲、および、

L\* 60~70の範囲であるポリエステル。

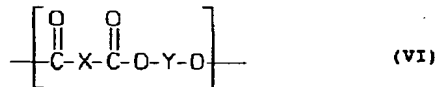
【請求項14】 請求項10~13の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであり、コバルトの90~99%が、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との一以上の触媒的に不活性な錯体形態であるポリエステル。

【請求項15】 請求項10~14の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであり、蛍光増白剤5~25ppmを含むポリエステル。

【請求項16】 請求項10~15の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであって、そのポリマー鎖が、

式VI:

【化1】



で表される構造基80~100mol%と、式VII:

【化2】



で表される構造基20~0mol%とから形成され、

上記式中、Xが、5~16個、好ましくは、6~12個の炭素原子を有する芳香族基80mol%以上、および、4~10個の炭素原子、好ましくは、6~8個の炭素原子を有する脂肪族基20mol%以下であり; X<sup>1</sup>が、p-フェニレン基であり; Yが、2~4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6~10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも80mol%、および、4~16個、好ましくは、4~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式-(C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>-O)-、-C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>- (式中、nは、1~40の整数である)で表される基20mol%以下であり、nは、好ましくは、20mol%以下の含量に対して、1または2であり、n=10~40の基が、好ましくは、5mol%未満の含量しか存在しないポリエステル。

【請求項17】 請求項10~16の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであって、

Xが、p-フェニレン基90~100mol%、m-フェニレン基0~7mol%、および、4~10個、好ましくは、6~8個の炭素原子を有する脂肪族基0~5mol%であり; Yが、2~4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6~10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも90mol%、4~16個、好ましくは、4~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式-(C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>-O)-、-C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>- (式中、nは、1または2の数である)で表される基10mol%以下である、式IVで表される構造基からなるポリエステル。

【請求項18】 請求項10~17の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであって、

Xが、p-フェニレン基93~99mol%およびm-フェニレン基1~7mol%である、式IVで表される構造基によって構成されるポリエステル。

【請求項19】 請求項10~18の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエ

ステルであって、触媒的に不活性なマンガン錯体およびコバルト錯体が、亜リン酸またはそのエステルとの錯体であるポリエステル。

【請求項20】 請求項10～19の少なくとも1項に記載の熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルであって、場合によっては架橋構造基1,000ppm以下を含むポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、再現が極めて容易であり、チタン重縮合触媒を極めて少量添加する場合にも極めて速い重合速度を有し、熱分解が相当に少なく、形成されるポリエステルの非制御架橋を生ずるチタン重縮合触媒を用いる、熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステル類を製造するための方法、および、この方法によって製造される、著しく透明で無彩色な製造物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエステルは、極めて多くの使用分野で極めて大きな重要性を有している。特に、飽和ポリエステル類は、繊維材料の製造に広範に使用され、他のタイプの造形物品、例えば、飲料用のボトルにも使用されている。これらポリエステル類の押出法による欠点のない加工性および押出物の、例えば、繊維工業または飲料工業におけるさらなる使用のために、極めて高度の要件が、ポリエステル類の品質に課せられている。特に、特別な加工作用に使用されるポリエステルタイプの加工性および使用性は、極めて厳格な制限内で常時同一であることが要求される。押出法、例えば、熔融紡糸によって加工するためには、なによりもまず、これらが、絶えず均一な分子量と絶えず再現可能な分子量分布とを有し、ゲル画分を含まず、可能な限り、黄変または熱分解しにくいことが重要である。さらなる加工性に対しては、触媒金属が、染色工程中に、可能な限り、繊維材料から溶出しないことである。何故ならば、これらは、染物屋の廃水からされ、高価な精製操作により廃棄される必要があるからである。使用済みポリエステル製造物の廃棄または再使用（リサイクル）中の厄介な構成成分によって生ずる困難もまた存在してはならない。

【0003】ポリエステル類は、通常、芳香族ジカルボン酸の脂肪族ジオールとのエステル化または芳香族ジカルボン酸低級脂肪族エステルの脂肪族ジオールとのエステル交換、および、続く、計画された用途に必要なとされる分子量が達成されるまでの重縮合によって製造される。

【0004】可能なエステル交換は、エステル交換が終了した後、錯形成剤の添加により失活される必要のあるエステル交換触媒の存在で行われる。通常使用される錯形成剤は、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体である。エステル化またはエス

テル交換後、重縮合を行うと、所望の分子量を与え、これは、また、適当な触媒の存在で行われる。アンチモン化合物、通常は、三酸化アンチモンが、大きな工業的規模で重縮合触媒として受け入れられてきた。ここで、アンチモン化合物のあるものは、還元剤により還元されて、アンチモン金属となり、これは、ポリエステルの脆消しを生ずる。これは、透明性を欠き、非無彩色の色相を生ずる。

【0005】さらに、アンチモン化合物のポリエステル中での比較的高い含量は、その製造を高価なものとするので、欠点と見なされる。また、さらなる処理操作中、例えば、染色中に、アンチモン化合物が放出される恐れがある。アンチモン化合物の比較的高い含量は、アンチモン析出物の形成以外に、紡糸性に影響を及ぼす。

【0006】したがって、上記した製造方法の欠点をなくするするための提案が、既に、なされている。

【0007】かくして、コバルト化合物および／または蛍光増白剤の添加により、ポリエステルの色相を改良することが公知である。さらに、重縮合触媒として、アンチモン化合物の代わりに、チタン化合物を使用することが公知である。

【0008】種々の刊行物、例えば、US-A-3,962,189、JP-PS-28006(1979)、JP-PS-123,311(1976)、JP-PS-43564(1979)、JP-PS-111985(1980)またはJP-PS-280048(1989)は、ポリエステルの色相を改良するために、エステル交換触媒と同様に、重縮合の開始前に錯形成される必要のあるコバルト化合物を添加し、重縮合をチタン化合物の存在で行う、ポリエステル類を製造するための方法を開示している。

【0009】これらの刊行物に従えば、添加されるコバルトと錯形成するために使用される錯形成剤の量は、コバルト化合物1モル当たり、0.5～7.5モルの範囲内ということである。使用されるP/C<sub>o</sub>比は、かくして、JP特許28006では、0.5～1.5であり、JP特許111985では、0.7～3であり、JP特許280048では、0.5～7.5[mol/mol]である。この公知の方法は、アンチモン化合物の使用に伴う全ての欠点を克服し、かくして、実際に、要求される処理操作および使用に適当な無彩色の透明なポリエステル類を製造することが可能であるというかなりの利点を有する。しかし、この公知の方法の欠点は、その再現性が幾分不十分なまま残る点である。かくして、場合によっては、所望される製造物が得られず、代わりに、重縮合反応が妨害され、必要とされる分子量に到達せず、重縮合時間を延長することが必要と考えられる場合には、ポリエステルが黄変し、架橋が制御できないために、ゲル画分が形成され、製造物の感熱性を生じ、さらなる処理を多分に損なう。したがって、方法それ自体が与える利点は、必ずしも実現されない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、再現が極めて容易であり、重縮合触媒を極めて少量添加する場合にも極めて速い重合速度を有し、熱分解が相当少なく、形成されるポリエステルを非制御架橋を生ずる重縮合触媒を用いる、熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルを製造するための方法、および、この方法によって製造される製造物を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】さて、驚くべきことに、可能なエステル交換を、触媒金属基準で、エステル交換触媒、好ましくは、マンガン化合物の形態のマンガン20~120ppmの存在で行い、ついで、エステル化またはエステル交換が終了した後、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体を、使用したエステル交換触媒に対する当量の100%量および使用されるコバルトに対する当量の99%以下の量、錯形成剤として、エステル化またはエステル交換バッチに加え、コバルト化合物形態のコバルト0~80ppmをバッチに加え、重縮合を、アンチモンを添加することなく、チタン化合物の形態で添加されるチタン1~10ppmの存在、ならびに、適当とあらば、架橋構造基を与える有機化合物1,000ppm以下、および、適当とあらば、蛍光増白剤50ppm以下の存在で行う場合には、芳香族ジカルボン酸の脂肪族ジオールとのエステル化または芳香族ジカルボン酸低級脂肪族エステルの脂肪族ジオールとのエステル交換、および、続く、重縮合によって常時再現可能なように、熱安定で、アンチモンを含まない無彩色のポリエステルを製造することができることが見いだされた。

【0012】適当なエステル交換触媒は、文献により公知である。例えば、周期律表のIa族(例:Li, Na, K)、IIa族(例:Mg, Ca)およびVIIa族(例:Mn)の金属化合物、特に、エステル交換バッチで一定の溶解度を有するもの、例えば、有機酸の塩が、本発明に従う方法に対して適当である。好ましい化合物は、VIIa族、特に、マンガンの、低級脂肪族カルボン酸塩、特に、酢酸塩である。

【0013】したがって、本発明に従う方法の好ましい実施態様は、可能なエステル交換をマンガン化合物、特に、酢酸マンガンの形態の(金属として計算した)マンガンの20~120ppmの存在で行うことを含む。

【0014】ポリエステルの色相を改良するために加えられるコバルト化合物は、便宜的に、同様に、コバルトの有機酸塩、例えば、酢酸またはアジピン酸塩である。コバルト化合物の最小量は、無彩色の色相を達成するために個々の場合に必要とされる色のシフトの度合いに依存する。蛍光増白剤が色の補正用に追加的に使用される場合には、コバルト化合物の量は、当然のことながら、少なくなる。一般に、必要とされる添加コバルトの量は、上記の通り、常時ポリエステルの重量基準で、(金

属として計算して)50ppm以下である。好ましくは、コバルト20~40ppmは、コバルト化合物の形態で混合物に加えられ、すなわち、遊離のコバルト量20~40ppmに相当するコバルト化合物の量に加えられる。

【0015】従来法におけるように、エステル交換触媒は、重縮合を妨害する、すなわち、必要とされる高分子量が達成できず、さらに得られるポリエステルが熱に暴露した時に感度が増大するので、本発明に従う方法の重縮合の開始前に、錯形成剤を加えることによって不活性化される。単離される場合には、重縮合前に添加されるコバルト化合物は、また、製造されるポリエステルの熱安定性を改良するために錯形成される。

【0016】本発明に従う方法に対しては、かくして、いかなる条件下でも、添加したコバルト化合物の合計量が不活性化されてはならず、添加コバルト化合物の1~10%が錯形成されないままであることが不可欠である。

【0017】したがって、錯形成剤の量は、錯形成によりエステル交換触媒が100%失活せず、コバルト化合物の90~99%のみが錯形成されるように選択する。

【0018】錯形成剤の錯形成力が正確に知られている場合には、コバルトの量に対する当量の錯形成剤の量の90~99%は、容易に使用することができる。しかし、一般に、予備実験によって、必要とされる錯形成剤の量を決定することがより多く適当である。このために、例えば、錯形成剤の理論的に必要とされる量の約80~120%を重縮合バッチの数回の試験バッチに加え、これら全てを計画した主バッチと同一組成とし、ついで、重縮合を、同一条件下で行う。重縮合反応が終了した後、達成された粘度(すなわち、達成された分子量)は、全てのバッチで決定する。このような一連の予備実験の結果は、図面の図1に示す。この場合、到達した粘度は、座標系で、錯形成剤対コバルト化合物の比(例えば、P/Co比)に対してプロットする。P/Co比が大きすぎる場合には、極低い粘度、すなわち、低分子量となることが判明する。P/Co比がある限度以下では、達成される分子量は、大きくなる。曲線の平坦部と上昇分岐との間の変曲点は、当量のP/Co比を表す。かくして、錯形成剤の量99%以下が、ついで、主バッチに加えられる。

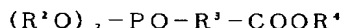
【0019】エステル化またはエステル交換が終了した後、リン酸、亜リン酸および/またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体が、エステル化もしくはエステル交換バッチに、錯形成剤として、使用されるエステル交換触媒に対する当量の100%量および使用されるコバルトに対する当量の90~99%の量に加えられる場合には、特に有利である。

【0020】コバルト化合物を一部のみ失活させる工程は、驚くべきことに、本方法の再現性をドラスチックに改良し、極めて少量のチタン重縮合触媒を加えた場合に

でも、重縮合速度が極めて速く、熱分解が相当に少なくなり、形成されるポリエステル架橋が制御されることがなく、したがって、黄変およびゲル形成を生じない。したがって、本発明に従う反応処理法では、美観のための添加剤が少なくすみ、欠点のない加工性が達成される。得られるポリエステルは、透明度および無彩色性に関しての極めて高品質の要件を満たす。



〔式中、基 $R^1$ は、同一であっても、異なってもよく、アルキル、ヒドロキシアルキルまたはアルコキシ化されたヒドロキシアルキル基である。〕で表されるオキ※

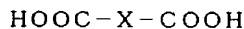


〔式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^4$ は、アルキル基である。〕で表されるホスホン酸エステル類の混合物である。

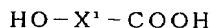
【0022】チタン化合物は、本発明に従う方法において、重縮合触媒として使用される。この目的のために既に説明した全てのチタン化合物、特に、カリウムチタニルオキサレートまたはチタニイソプロピレートは、基本的に適当である。

【0023】アンチモンを加えることなく、ジクロロ酢酸中25℃で測定した固有粘度(1V)0.4~0.9 dl/g以下、好ましくは、0.5~0.7 dl/g以下で、溶液中でのカルボキシル濃度10~50 mmol/kg以下、好ましくは、10~40 mmol/kg以下で、固相で所望される最終粘度以下であるチタン1~10 ppmの存在で重縮合を行うと、特に好ましい。

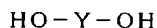
【0024】本発明に従うポリエステル類の最終粘度は、上記条件下で測定して、0.7~2.0 dl/g、好ましくは、0.7~1.5 dl/gの範囲内となるのがよい。重縮合時間および重縮合温度は、公知の方法で、所望の最終粘度が達成されるように制御される。一般に、重縮合は、ポリエステルの性質によるが、ポリエステル製造分野で慣用的な方法で行われ、260~350℃で行われ、好ましくは、不活性ガス下、例えば、窒素下、および/または、0.2~10 ミリバール、好ましくは、0.4~5 ミリバールの範囲の減圧下で行われる。



で表される芳香族ジカルボン酸またはその低級脂肪族エ



で表される芳香族ヒドロキシカルボン酸0~20 mol% ◇40◇またはその低級脂肪族エステルを、式V:



で表されるジオールで、エステル化またはエステル交換する。この際、Xは、ジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の合計量基準で、5~16個、好ましくは、6~12個の炭素原子を有する芳香族基を80 mol%以上、および、4~10個、好ましくは、6~8個の炭素原子を有する脂肪族基20 mol%以下であり； $X^1$ は、p-フェニレン基であり；Yは、エステル交換またはエステル化されたジオールの合計量基準で、2~4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6

※【0021】本発明に従う方法に対する適当な錯形成剤は、原理的には、錯形成剤として公知であり、エステル交換触媒用の不活性化剤である全ての化合物である。リン含有化合物、例えば、リン酸、亜リン酸およびホスホン酸ならびにこれらの誘導体は、特に適当であることが証明されている。リン酸誘導体の具体的な例は、“PHMエステル類”、すなわち、式I:



※シアルキル化されたアルキル-ヒドロキシアルキル-リン酸エステル類、または、式II:



☆【0025】ある種のポリエステルの性質、例えば、熔融粘度を調整するためには、限られた度合いの架橋を生ずることが望ましい。このために、重縮合は、アンチモンを加えることなく、チタン2~8 ppmの存在中、架橋構造基を与える有機化合物1,000 ppm以下、好ましくは、100~500 ppmの存在で行われる。

【0026】使用される架橋剤は、エステルを形成することのできる少なくとも3個の官能基を含有する化合物である。エステルを形成することのできる官能基は、OH基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、特に、低級アルコキシカルボニル、カルボン酸無水物基およびこれらから誘導される反応性基である。慣用的な架橋剤の例は、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメリット酸、トリメシン酸(trimesic acid)、ピロメリット酸等である。

【0027】ポリエステルの色相をさらに改良し、コバートを節約するために、アンチモンを加えることなく、蛍光増白剤50 ppm以下、好ましくは、5~25 ppmの存在で重縮合を行うのが適当であることが証明されている。

【0028】ポリエステルの化学組成は、それらの性質に対して極めて重要である。上記意図した用途に適当なポリエステル類を製造するために、本発明に従う方法に対して、上記条件下、式III:



☆ステル80~100 mol%、および、式IV:



~10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも80 mol%、4~16個、好ましくは、4~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式-( $C_nH_{2n+2}-O$ )、- $C_nH_{2n+1}$ - (式中、nは、1~40の整数である)で表される基20 mol%以下であり、nは、好ましくは、20 mol%以下の含量に対して、1または2であり、n=10~40の基が、好ましくは、5 mol%未満の含量しか存在しない。

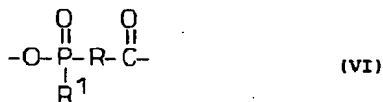


【0029】Xが、ジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の合計量基準で、p-フェニレン基90~100 mol%、m-フェニレン基0~7 mol%、および、4~10個、好ましくは、6~8個の炭素原子を有する脂肪族基0~5 mol%であり；X'が、p-フェニレン基であり；Yが、エステル交換またはエステル化されたジオールの合計量基準で、2~4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6~10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも90 mol%、4~16個、好ましくは、4~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式 $-(C_2H_4-O)_n-C_2H_4-$ （式中、nは、1または2の数である）で表される基10 mol%以下であるように出発物質を選択すると、特に好ましい。

【0030】本発明に従う方法において、式IVで表されるヒドロキシカルボン酸を使用せず、式IIIで表されるジカルボン酸成分を、Xが、ジカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸の合計量基準で、p-フェニレン基93~99 mol%、好ましくは、95~98 mol%、およびm-フェニレン基1~7 mol%、好ましくは、2~5 mol%であるように選択すると、特に好ましい。XおよびX'によって表される芳香族基は、非置換であるか、または、ポリエステルのある種の性質を改質する場合に、1個または2個の置換基を有してもよい。好ましくは、基は、主として、非置換であり、すなわち、芳香族基の10 mol%以下が、置換基を有する。置換基の正確な含量は、達成される効果に従い特異的である。好ましい可能な置換基は、メチル基およびスルホン基である。

【0031】ある種の特異的な性質が所望される場合には、上記出発物質以外に、他の共縮合可能な化合物10 mol%以下、好ましくは、7 mol%以下が、ポリエステルに共縮合可能である。例えば、易燃性の低いポリエステルは、共縮合されるジカルボン酸、および、適当な場合には、ヒドロキシカルボン酸の全量基準で、式V I：

【化3】



〔式中、Rは、飽和開放鎖または環式アルキレン、アリーレンまたはアラアルキレン基、好ましくは、2~6個の炭素原子を有するアルカンジイル、2~6個の炭素原子を有するシクロアルカンジイル、メチレンフェニルまたはフェニレン、特に、エチレンであり、R<sup>1</sup>は、6個以下の炭素原子を有するアルキル基またはアリールもしくはアラルキル基、好ましくは、1~6個の炭素原子を有するアルキル、6~7個の炭素原子を有するアリールもしくはアラルキル、特に、メチル、エチル、フェニルまたはベンジルである。〕で表されるポリエステル構造

基を与える、DE-C-23 46 787および 24 54 189によって公知の化合物1~10 mol%をポリエステルに共縮合する場合に、本発明に従う方法によって製造することができる。

【0032】10重量%以下の改質剤、充填剤、顔料、染料、抗酸化剤、加水分解、光および熱安定剤および／または加工助剤が、チタン触媒を抑制しない場合には、これらをエステル化、エステル交換または重縮合パッチに加えることができる。加水分解および熱分解に対して混合物のポリエステル含量を保護するポリエステル安定化剤10重量%以下、好ましくは、5重量%以下の添加は、本発明に従う方法において、特に好ましい。特に有用な安定化剤は、ポリエステルの末端カルボキシル基と反応して、酸でない末端基、例えば、グリシジルエーテル類、ケテンイミン類、アジリジン類またはイソシアネート類を与える化合物である。特に有用な安定化剤は、特に、これらを相互に組み合わせて使用する場合に、カルボジイミド類およびポリカルボジイミド類である。

【0033】本発明は、上記方法によって製造することができ、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオールを基体とし、艶消しなしの状態、それらの色数成分が、a\* -3~+3の範囲、好ましくは、-2~+2の範囲

b\* -6~+6の範囲、好ましくは、-3.5~+3.5の範囲、および、

L\* 55~75の範囲、好ましくは、60~70の範囲である。

【0034】本発明に従うポリエステルは、さらに、アンチモンを含まず、（金属として計算して）チタン1~10 ppm、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態のエステル交換触媒金属20~120 ppm、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態で一部存在する（金属として計算して）コバルト0~80 ppm、および、場合によっては、蛍光増白剤50 ppm以下を含むことを特徴とする。

【0035】好ましくは、本発明に従うポリエステルは、アンチモンを含まず、（金属として計算して）チタン2~8 ppm、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態の（金属として計算した）マンガン50~90 ppm、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態で一部存在するコバルト20~40 ppm、および、場合によっては、蛍光増白剤25 ppm以下を含む。

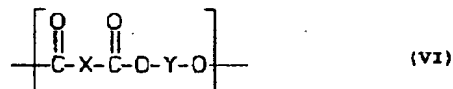
【0036】コバルトの90~99%が、リン酸、亜リン酸および／またはホスホン酸あるいはそれらの誘導体との触媒的に不活性な錯体形態であり、それが蛍光増白剤5~25 ppmを含むのがさらに好ましい。エステル交

換触媒、好ましくは、マンガンおよびコバルトの触媒的に不活性な錯体は、原理的には、これらの金属を不活性化するための公知の全ての錯形成剤を含む。エステル交換触媒、特に、マンガンおよびコバルトの、リン酸、ポリリン酸、または、特に、亜リン酸もしくはその誘導体、とりわけ、これらの酸のエステルとの触媒的に不活性な錯体が好ましい。ポリエステル鎖の構造も、また、当然のことながら、技術的特徴の全てに対して特に重要である。純粋に定量的には、それは、公知の繊維形成ポリエステル類に慣用的な構造基から形成されるのがよい。

【0037】これらは、主として、換言すれば、少なくとも80mol%は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとから誘導される単位を含む。慣用的な芳香族ジカルボン酸単位は、ベンゼンジカルボン酸、特に、テレフタル酸およびイソフタル酸の二価の基であり；慣用的なジオールは、2~4個の炭素原子を有し、エチレングリコールが、特に適当である。改質ポリエステル類は、好ましくは、少なくとも80mol%のエチレンテレフタレート単位を含む。この時、残る20mol%は、ジカルボン酸単位およびグリコール単位から形成され、これは、いわゆる改質剤として機能し、熟練者であれば、これを制御させて、ポリエステルより製造される製造物、例えば、フィラメントおよび包装材料（例えば、飲料ボトル）の物理的および化学的性質に影響を及ぼさせることができる。このようなジカルボン酸の例は、イソフタル酸基または脂肪族ジカルボン酸基、例えば、グルタル酸、アジピン酸およびセバシン酸基であり；機能を改質するジオール基の例は、長鎖のジオール類、例えば、ブロパンジオールまたはブタンジオールの化合物であり、ジ-またはトリエチレングリコールのジオールであり、少量存在する場合には、分子量約500~2,000を有するポリグリコールである。

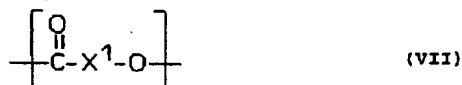
【0038】詳細には、本発明に従う好ましいポリエステル類は、そのポリマー鎖が、式V I：

【化4】



で表される構造基80~100mol%、および、式V I I：

【化5】



で表される構造基20~0mol%から形成され、上記式中、Xが、5~16個、好ましくは、6~12個の炭素原子を有する芳香族基80mol%以上、4~10個の炭

素原子、好ましくは、6~8個の炭素原子を有する脂肪族基20mol%以下であり；X<sup>1</sup>が、p-フェニレン基であり；Yが、2~4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6~10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも80mol%、および、4~16個、好ましくは、4~8個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐アルカンジイルまたは式-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>n</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-（式中、nは、1~40の整数である）で表される基20mol%以下であり、nは、好ましくは、20mol%以下の含量に対して、1または2であり、n=10~40の基は、好ましくは、5mol%未満の含量でしか存在しないポリエステルである。

【0039】本発明に従う特に好ましいポリエステルは、p-フェニレン基90~100mol%、m-フェニレン基0~7mol%、および、4~10個、好ましくは、6~8個の炭素原子を有する脂肪族基0~5mol%であり；Yが、2~4個の炭素原子を有するアルキレンもしくはポリメチレンまたは6~10個の炭素原子を有するシクロアルカンもしくはジメチレンシクロアルカン基少なくとも90mol%、および、4~16個、好ましくは、4~8個の炭素原子を有する直鎖または分岐アルカンジイルまたは式-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O)<sub>n</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-（式中、nは、1または2の数である）で表される基10mol%以下である、式I Vで表される構造基によって構成されるポリエステルである。

【0040】本発明に従うとりわけ好ましいポリエステル類は、式中、Xが、p-フェニレン基93~99mol%およびm-フェニレン基1~7mol%である、式I Vで表される構造基によって構成されるポリエステルである。

【0041】ポリエステルの架橋の限られた度合いを確立することが適当である場合が多い。これらの場合には、ポリエステルが1,000ppm以下の上記架橋構造基を含むことが好ましい。

【0042】溶融重縮合によって製造される本発明に従うポリエステルは、便宜上、ジクロロ酢酸中25℃で測定して、固有粘度(IV)0.600~0.900を有する。

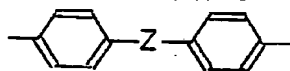
【0043】式V I Iで表される構造基を含有するポリエステルは、式V Iで表される構造基70~100mol%、特に、85~100mol%と、式V I Iで表される構造基0~30mol%、特に、0~15mol%とを含有する。

【0044】Xによって表される芳香族基は、付与された定義のコンテキスト中で、全て、同一であってもよく、あるいは、これらは、異なってもよい。特に、少なくとも80mol%程度、ポリエステル鎖を形成するXによって表される上記構造基は、ポリエステル鎖中に、個々に存在してもよく、混合物として存在してもよ

い。80 mol%のポリエステル鎖の最小量がこれらの主成分に対して記載した基の群から1個または2個の個体のみによって形成される場合が好ましい。この時、望ましいポリエステル鎖のさらなる改質は、好ましくは、Xによって表される存在する20 mol%の構造基の最大量に対して付与された定義のコンテキスト中で他の構造基によって行われる。

【0045】かくして、80重量%の芳香族基の最小量は、例えば、全て、1, 4-フェニレン基であってもよい、または、これらは、例えば、1, 4-フェニレン基: 1, 3-フェニレン基のモル比95:5~99:1、または、2, 6-ナフチレン基: ピフェニル-4, 4'-ジイル基のモル比4:6~6:4で構成されてもよい。好ましいポリエステルは、Xが少なくとも95 mol%の芳香族基および5 mol%以下の脂肪族基であるポリエステル、特に、Xが全て芳香族基であるポリエステルである。

【0046】Yによって表される基も、また、付与された定義のコンテキスト中で、全て、同一であってもよく、あるいは、これらは、異なっていてよい。特に、少なくとも80 mol%程度、ポリエステル鎖を形成する \*



【式中、Zは、1~4個の炭素原子を有するポリメチレンまたはアルキレン、-SO<sub>2</sub>-, -COO-, -O-, または-S-である。】で表される基も、また、適当な基である。

【0048】Xによって表される芳香族基は、また、1個または2個の置換基を有してもよい。しかし、この場合、置換される存在する芳香族基15%以下の含量のみが好ましく、特に、7%以下の含量が好ましい。好ましくは、各々の場合の置換芳香族基は、1個の置換基を有するのみである。特に適当な置換基は、1~4個の炭素原子を有するアルキル、1~4個の炭素原子を有するアルコキシ、塩素およびスルホ基である。

【0049】脂肪族ジカルボン酸と角度をなした鎖を付与する芳香族基、例えば、イソフタル酸基を与えるか、または、より嵩高い芳香核、例えば、ナフタレン核を含有する芳香族基とから誘導される基およびYによって表される長鎖構造基は、特に、ポリエステルの改質が望ましい場合に、ポリエステルに組み込まれる。改質作用を有するこれらの成分7%未満を含有するポリエステルが好ましい。

【0050】特別の使用性質を達成するためには、例えば、スルホ基を含有する単位（例えば、スルホ-イソフタル酸）をポリエステルに配合し、それにより、塩基性染料に対する親和性を獲得したり、上記式VIで表される構造基を配合して、ポリエステルの難燃性とすることもできる。

\* Yによって表される上記構造基は、ポリエステル鎖中に、個々に存在してもよく、混合物として存在してもよい。80 mol%のポリエステル鎖の最小量がこの主成分に対して記載した基の群から1個または2個の個体によってのみ形成される場合が好ましい。この時、望ましいポリエステル鎖のさらなる改質は、好ましくは、Yによって表される存在する20 mol%の構造基の最大量に対して付与された定義のコンテキスト中で他の構造基によって行われる。かくして、80重量%の脂肪族基の最小量は、例えば、全て、エチレン基であってもよい、または、これらは、例えば、エチレン基: 1, 4-ジメチレン-シクロヘキサン基のモル比10:1~1:10によって構成されてもよい。Yが少なくとも95 mol%のエチレン基であるポリエステルが、特に好ましい。

【0047】Xによって表される好ましい芳香族基は、1, 4-フェニレンおよび1, 3-フェニレンである。しかし、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン、1, 8-ナフチレン、2, 6-ナフチレンおよび2, 7-ナフチレン、4, 4'-ビフェニレン、フリレン、ならびに、式VI:

【化6】

(VI)

【0051】

【実施例】

#### 実施例 1a

エステル交換反応器に、ジメチルテレフタレート9.75 kg、ジメチルイソフタレート0.25 kg、エチレングリコール6 kgおよび酢酸マンガニ・4H<sub>2</sub>O 3g（ポリエステル基準でマンガニ68 ppm）を充填し、攪拌および不活性ガスとしての窒素下、混合物を140℃に加熱する。4時間の間に、反応温度を230℃に上昇させ、開裂したメタノールと過剰のエチレングリコールとを留去する。ついで、熔融反応生成物を重縮合容器に移し、錯形成剤としてのH<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> 1.65g（165 ppm）および酢酸コバルト1.27g（127 ppm）（Co 30 ppmに相当）を加え、混合物を、230℃で、10~15分間攪拌する。しかる後、カリウムチタニルオキサレート0.27g（27 ppm）（Ti 3.6 ppmに相当）を加え、このバッチを窒素下240℃で攪拌し、幾分減圧にして、エチレングリコールを留去する。ついで、1時間の間に、初期圧を1.13ミリバールに低下させ、その間、溶解物の温度は、240℃から270℃に上昇する。ついで、さらに30分の間に、温度を280℃に上昇させ、溶解物の試料が、溶解物1gのジクロロ酢酸100 ml溶液中25℃で測定して、比溶液粘度0.83を有するまで、攪拌を継続する。これとは別に、さらに便宜的には、重縮合は、また、溶液粘度0.83に相当する280℃での溶解物粘度が予備実験で決定される場合

には、一定の溶融物粘度まで継続させる。

【0052】溶融物は、冷却し、慣用的な方法で加工して、径2～3mmを有するペレットとする。かくして得られたポリエステルは、以下の特性値：

カルボキシル基含量 [mmol/kg]：12

ジエチレングリコールの含量 [%]：0.5

色数：L\* = 63.44；a\* = -0.62；b\* = 3.09

を有する。

【0053】かくして、製造されたポリエステルは、固相縮合によって、さらに縮合することができる。このために、上記製造したペレットは、緩やかに全体を混合して、慣用的な方法で、減圧または窒素下、220℃で17時間加熱する。上記のように測定した比粘度1.014を有するポリエステルが、かくして、得られる。

【0054】実施例 1b～11

実施例1aに記載したように、不連続様式で（実施例1j～11）、または、連続操作下で類似した様式で（実施例1b～1i）、上記実施例を数回繰り返し、個和得たコバルトの量、錯形成剤の性質および量、ならびに、チタン触媒の性質および量を改良し、場合によっては、市販されている蛍光増白剤 [HOECHST AGの登録商標HOSTALUX KS) または架橋剤ペンタエリスリトール) をさらに加えた。溶融物での重縮合は、種々の圧力下および種々

々々の反応時間で行い、縮合の時間および温度は、固相縮合に対しては、変化させた。バッチの組成および反応条件は、変更され、色数および到達する比粘度、ならびに、ポリエステル中のカルボン酸基およびジグリコールの含量は、以下の表1および表2に記載する。

【0055】表中で使用する略号は、以下の意味：

KTi = カリウムチタニルオキサレート；Tip = イソプロピルチタネート；Co(AcO)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>O = 酢酸コバルト4水和物

PO<sub>3</sub> = 亜リン酸；PO<sub>4</sub> = リン酸；PPA = ポリリン酸；PHM = PHMエステル

HLX = 登録商標HOSTALUX KS；Penta = ペンタエリスリトール

SV = 比粘度

[COOH] カルボキシル末端基濃度；DEG = ジエステルグリコールの濃度を有する。

【0056】ppmデータは、全て、バッチで得られるポリエステルの理論量に関する。加える化合物が金属化合物（例えば、触媒）である場合には、化合物の略号は、ppmデータが化合物の量を表し、金属記号が与えられている場合には、ppmデータは、添加された化合物に含有される金属の量を表す。

【0057】

【表1】

| 実施例<br>番号 | 重縮合触媒                          |       | コバルト化合物             |       |     | 錯形成剤            |       | さらなる添加剤 |       |
|-----------|--------------------------------|-------|---------------------|-------|-----|-----------------|-------|---------|-------|
|           | 性質                             | 量     | 性質                  | 量     | 量   | 性質              | 量     | 性質      | 量     |
|           |                                | (ppm) |                     | (ppm) | (%) |                 | (ppm) |         | (ppm) |
|           |                                |       |                     | 合計    | 遊離  |                 | 合計    |         |       |
| 1b        | KTi                            | 27    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 84    | 0   | PO <sub>3</sub> | 150   | -       | -     |
| 1c        | KTi                            | 27    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 84    | 0   | PO <sub>3</sub> | 150   | HLUX    | 10    |
| 1d        | KTi                            | 27    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 127   | 0   | PO <sub>3</sub> | 165   | HLUX    | 10    |
| 1e        | KTi                            | 27    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 127   | 0   | PO <sub>3</sub> | 165   | Penta   | 200   |
| 1f        | KTi                            | 54    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 127   | 0   | PO <sub>3</sub> | 165   | -       | -     |
| 1g        | KTi                            | 54    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 169   | 0   | PO <sub>3</sub> | 189   | -       | -     |
| 1h        | KTi                            | 27    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 127   | 100 | PO <sub>3</sub> | 121   | -       | -     |
| 1i        | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 395   | -                   | -     | -   | PO <sub>3</sub> | 121   | -       | -     |
| 1j        | KTi                            | 45    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 135   | 10  | PO <sub>3</sub> | 140   | Penta   | 200   |
| 1k        | KTi                            | 27    | Co(Ac) <sub>2</sub> | 127   | 100 | PO <sub>3</sub> | 121   | -       | -     |
| 1l        | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 390   | -                   | -     | -   | PO <sub>3</sub> | -     | -       | -     |

【表2】

表2

| 実施例<br>番号 | 溶融縮合         |           | SV    | [COOH]<br>(mmol/kg) | DBG<br>(%) | 色数    |       |       | 固相重合      |           | SV    |
|-----------|--------------|-----------|-------|---------------------|------------|-------|-------|-------|-----------|-----------|-------|
|           | 圧力<br>(mbar) | 時間<br>(分) |       |                     |            | L*    | a*    | b*    | 時間<br>(時) | 温度<br>(℃) |       |
| 1b        | 1.1          | -         | 0.851 | 11                  | 0.47       | 65.76 | -1.19 | 5.89  | 14        | 220       | 1.048 |
| 1c        | 0.9          | -         | 0.835 | 15                  | 0.48       | 66.57 | -0.62 | 4.07  | 16        | 220       | 1.057 |
| 1d        | 0.8          | -         | 0.835 | 13                  | 0.48       | 64.95 | 0.12  | 0.98  | 18.5      | 220       | 1.019 |
| 1e        | 1.1          | -         | 0.826 | 10                  | 0.53       | 67.30 | 0.12  | 0.77  | 14        | 220       | 1.032 |
| 1f        | 1.6          | -         | 0.848 | 12                  | 0.55       | 66.19 | -0.94 | 4.92  | 10.5      | 220       | 1.063 |
| 1g        | 1.0          | -         | 0.840 | 12                  | 0.50       | 64.37 | 0.27  | -0.11 | 16        | 220       | 1.000 |
| 1h        | 1.3          | -         | 0.846 | 17                  | 0.53       | 66.28 | -0.03 | 2.34  | 14        | 220       | 1.055 |
| 1i        | 1.6          | -         | 0.829 | 13                  | 0.55       | 64.07 | -2.31 | 7.27  | 9.25      | 220       | 1.038 |
| 1j        | 0.8          | 141       | 0.832 | 15                  | 0.74       | 62.75 | 0.86  | 2.65  | 12        | 225       | 1.048 |
| 1k        | 0.8          | 189       | 0.853 | 9                   | 0.72       | 66.35 | -0.30 | -0.19 | 12        | 220       | 1.134 |
| 1l        | 0.8          | 184       | 0.834 | 11                  | 0.63       | 64.64 | -2.51 | 4.16  | 12        | 225       | 1.053 |

## 実施例 2

以下の実施例は、直接エステル化によるポリエステル  
の製造を示す。

【0058】エステル化反応器に、テレフタル酸8.2  
9kg、イソフタル酸0.124kg、およびエチレングリ  
コール4.0kgを充填し、攪拌および不活性ガスとして  
の窒素下、混合物を、圧力3.2バール下、除去される  
水が留去されるように加熱する。水の除去が終了した  
時、溶融反応生成物を重縮合容器に移し、錯形成剤とし  
てのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>0.35g(32ppm)および酢酸コバルト  
・4水和物1.47g(135ppm)(Co32ppmに相  
当)を加えた。しかる後、カリウムチタニルオキサレ  
ート0.49g(45ppm)(Ti6.1ppmに相当)を加  
え、このバッチを窒素下240℃で攪拌し、幾分減圧に  
してエチレングリコールを留去する。ついで、1時間の  
間に、初期圧を1.13ミリバールに低下させ、その  
間、溶融物の温度は、240℃から270℃に上昇す  
る。ついで、さらに30分の間に、温度を280℃に上  
昇させ、溶融物の試料が、溶融物1gのジクロロ酢酸1  
00ml溶液中25℃で測定して、比溶液粘度0.83に  
なるまで、攪拌を継続する。

【0059】溶融物は、冷却し、慣用的な方法で加工し  
て、径2〜3mmを有するペレットとする。かくして得ら  
れたポリエステルは、以下の特性値：

カルボキシル基含量 [mmol/kg]: 13

ジエチレングリコールの含量 [%]: 1.19

色数: L\* = 63.6; a\* = 1.90; b\* = -1.5

を有する。

【0060】かくして、製造されたポリエステルは、固  
相縮合によって、さらに縮合することができる。このた  
めに、上記製造したペレットは、緩やかに全体を混合し  
ながら、窒素下または減圧下、220℃で9.5時間加  
熱する。上記のように測定した比粘度1.087を有す  
るポリエステルが、かくして、得られる。

【0061】さらに、ポリエステルは、表3および表4  
から理解できるような条件下、類似した方法で製造する  
ことができる。生成物は、表4に見られるような特徴を  
有する。

【0062】

【表3】

表3

| 実施例<br>番号 | 重合触媒                           |            | コバルト化合物             |            |           | 錯形成剤                           |            | 添加剤   |            |
|-----------|--------------------------------|------------|---------------------|------------|-----------|--------------------------------|------------|-------|------------|
|           | 性質                             | 量<br>(ppm) | 性質                  | 量<br>(ppm) | (%)<br>遊離 | 性質                             | 量<br>(ppm) | 性質    | 量<br>(ppm) |
| 2b        | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 298        | -                   | -          | -         | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | 32         | Penta | 200        |
| 2c        | KTi                            | 45         | Co(Ac) <sub>2</sub> | 84         | 100       | -                              | -          | Penta | 200        |
| 2d        | KTi                            | 45         | Co(Ac) <sub>2</sub> | 135        | 25        | H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub> | 32         | Penta | 200        |

【表4】

表4

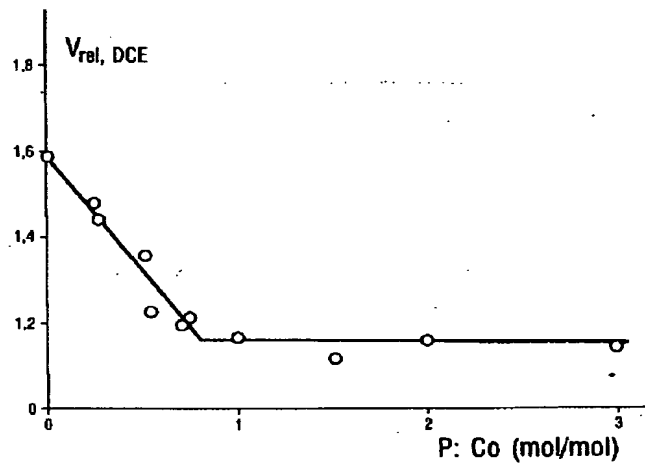
| 実施例<br>番号 | 熔融重合<br>圧力<br>(mbar) | SV    | [COOH]<br>(mmol/kg) | DEG<br>(%) | 色数   |      |     |
|-----------|----------------------|-------|---------------------|------------|------|------|-----|
|           |                      |       |                     |            | L*   | a*   | b*  |
| 2b        | 2.75                 | 0.812 | 20                  | 1.51       | 62.8 | -1.8 | 5.2 |
| 2c        | 4.7                  | 0.814 | 21                  | 1.49       | 63.6 | 0.5  | 4.7 |
| 2d        | 2.35                 | 0.823 | 12                  | 1.36       | 64.6 | 1.7  | 0.9 |

【図面の簡単な説明】

【図1】錯形成剤対コバルト化合物の比に対してプロッ

トした粘度を表わす予備実験の結果を示すグラフである。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ベーター・クライン  
ドイツ連邦共和国デー65205 ヴィース  
バーデン、ファザネンヴェーク 13